

(19) 【発行国】 日本国特許庁 (J P)

(12) 【公報種別】 公開特許公報 (A)

(11) 【公開番号】 特開 2 0 0 0 - 3 7 6 2 3 (P 2 0 0 0 - 3 7 6 2 3 A)

(43) 【公開日】 平成 1 2 年 2 月 8 日 (2 0 0 0 . 2 . 8)

(54) 【発明の名称】 酸化用触媒の調製方法

(51) 【国際特許分類第 7 版】

B01J 23/16

23/60

23/62

23/64

23/68

23/84

23/89

27/057

C07C 51/215

57/05

// C07B 61/00 300

【 F I 】

B01J 23/16 Z

23/60 Z

23/62 Z

23/64 Z

23/68 Z

23/84 Z

23/89 Z

27/057 Z

C07C 51/215

57/05

(19) [Publication Office] Japanese Patent Office (JP)

(12) [Kind of Document] Japan Unexamined Patent Publication (A)

(11) [Publication Number of Unexamined Application (A)] Japan Unexamined Patent Publication 2000 - 37623(P2000 - 37623A)

(43) [Publication Date of Unexamined Application] 20 00 February 8 day (2000.2.8)

(54) [Title of Invention] PREPARATION METHOD OF CATALYST FOR OXIDATION

(51) [International Patent Classification 7th Edition]

B01J 23/16

23/60

23/62

23/64

23/68

23/84

23/89

27/057

C07C 51/215

57/05

// C07B 61/00 300

[FI]

B01J 23/16 Z

23/60 Z

23/62 Z

23/64 Z

23/68 Z

23/84 Z

23/89 Z

27/057 Z

C07C 51/215

57/05

【審査請求】未請求

【請求項の数】7

【出願形態】OL

【全頁数】8

(21) 【出願番号】特願平10-209543

(22) 【出願日】平成10年7月24日(1998.7.24)

(71) 【出願人】

【識別番号】000000033

【氏名又は名称】旭化成工業株式会社

【住所又は居所】大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(72) 【発明者】

【氏名】福島 聡史

【住所又は居所】神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号
旭化成工業株式会社内

(72) 【発明者】

【氏名】駒田 悟

【住所又は居所】神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号
旭化成工業株式会社内

【テーマコード(参考)】4G0694H0064H039

【Fターム(参考)】4G069 AA01 AA03 AA08 AA09 AA14 BA01
A BA02A BA02B BA04A BA05A BA37 BB04A BB04B BB06A BB06B
BB20C BC08A BC17A BC18A BC21A BC22A BC23A BC25A BC26A B
C26B BC32A BC35A BC38A BC40A BC52A BC54A BC54B BC55A BC
55B BC55C BC56A BC58A BC59A BC59B BC60A BC62A BC64A BC6
6A BC67A BC68A BC70A BC71A BC72A BC75A BD03A BD07A BD10
A BD10B BE08C CB07 CB17 DA06 EA01Y FA01 FA02 FB04 FB14
FB30 FB57 FC02 4H006 AA02 AC46 BA05 BA06 BA07 BA08 BA09
BA10 BA11 BA12 BA13 BA14 BA15 BA16 BA19 BA20 BA21 BA23
BA24 BA25 BA26 BA30 BA31 BA35 BA55 BA75 BA85 BC13 BC32
(57) 【要約】

【課題】 アルカンの気相接触酸化反応による不飽和カルボン酸の製造において用いられる、不飽和カルボン酸収率の優れたニオブ含有触媒を提供する。

[Request for Examination] Examination not requested

[Number of Claims] 7

[Form of Application] OL

[Number of Pages in Document] 8

(21) [Application Number] Japan Patent Application He
i 10 - 209543

(22) [Application Date] 1998 July 24 day (1998.7.24)

(71) [Applicant]

[Applicant Code] 000000033

[Name] ASAHI CHEMICAL INDUSTRY CO. LTD. (DB
69-053-5364)[Address] Osaka Prefecture Osaka City Kita-ku Dojimah
ama 1-Chome 2-6

(72) [Inventor]

[Name] Fukushima Satoshi

[Address] Inside of Kanagawa Prefecture Kawasaki City
Kawasaki-ku Yakou 1-3-1 Asahi Chemical Industry
Co. Ltd. (DB 69-053-5364)

(72) [Inventor]

[Name] Komada Satoru

[Address] Inside of Kanagawa Prefecture Kawasaki City
Kawasaki-ku Yakou 1-3-1 Asahi Chemical Industry
Co. Ltd. (DB 69-053-5364)

[Theme Code (Reference)] 4G0694H0064H039

(57) [Abstract]

[Problem] It is used at time of producing unsaturated c
arboxylic acid with gas phase catalytic oxidation
reaction of the alkane, niobium-containing catalyst
where unsaturated carboxylic acid yield is superior is
offered.

【解決手段】 シュウ酸とニオブ化合物を含む水溶液または水性懸濁液を冷却して得られる懸濁液から固形分を分離除去して得られるニオブ含有液を、シュウ酸／ニオブのモル比2～4に調整したニオブ原料液を用いて触媒を調製する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 アルカンを気相接触酸化反応させて不飽和カルボン酸を製造するために用いられる、ニオブを含む触媒の調製方法であって、シュウ酸とニオブ化合物を含む水溶液または水性懸濁液を冷却して懸濁液を得、該懸濁液から固形分を分離除去して得られるニオブ含有液を、シュウ酸／ニオブのモル比2～4に調整し、ニオブ原料液として用いることを特徴とするニオブ含有触媒の調製方法。

【請求項2】 該ニオブ化合物がニオブ酸およびシュウ酸水素ニオブから選ばれる少なくとも1種類以上である請求項1に記載の触媒の調製方法。

【請求項3】 該触媒が次の一般式(1)で示される化合物であることを特徴とする請求項1または2に記載の触媒の調製方法。



(式中成分XはTeおよびSbから選ばれる少なくとも1種類以上の元素を表し、成分ZはW、Cr、Ta、Ti、Zr、Hf、Mn、Re、Fe、Ru、Co、Rh、Ni、Pd、Pt、Ag、Zn、B、Al、Ga、In、Ge、Sn、Pb、P、Bi、Y、希土類元素およびアルカリ土類元素から選ばれる少なくとも1種類以上の元素を表し、a、b、c、d、nはM○1原子当たりの原子比を表し、

$$0.1 \leq a \leq 1.0$$

$$0.01 \leq b \leq 1.0$$

$$0.01 \leq c \leq 1.0$$

$$0 \leq d \leq 1.0$$

であり、またnは他の元素の酸化状態によって決まる数である。)

【請求項4】 該触媒がシリカに担持されていることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の触媒の調製方法。

[Means of Solution] Cooling aqueous solution or aqueous suspension liquid which includes oxalic acid and niobium compound, the separation and removal doing solid component from suspension which is acquired, it manufactures catalyst making use of niobium starting material liquid which adjusted theniobium-containing liquid which is acquired, mole ratio 2 to 4 of oxalic acid / niobium.

[Claim(s)]

[Claim 1] Gas phase catalytic oxidation reaction doing alkane, being a preparation method of catalyst which is used in order to produce unsaturated carboxylic acid, includes niobium, cooling aqueous solution or the aqueous suspension liquid which includes oxalic acid and niobium compound, preparation method of theniobium-containing catalyst which designates that you obtain suspension, separation and removal do the solid component from said suspension and you adjust niobium-containing liquid which is acquired, the mole ratio 2 to 4 of oxalic acid / niobium, you use as niobium starting material liquid as feature.

[Claim 2] Preparation method of catalyst which is stated in Claim 1 which is at least 1 kind where said niobium compound is chosen from niobic acid and niobium hydrogen oxalate.

[Claim 3] Preparation method of catalyst which is stated in Claim 1 or 2 which designates that it is a compound where said catalyst is shown with following General Formula (1) as feature.



(The component X in Formula to display is chosen from Te and the Sb element of at least 1 kind which, As for component Z W, Cr, Ta, Ti, To display element of at least 1 kind which is chosen from Zr, the Hf, Mn, Re, Fe, Ru, Co, the Rh, Ni, Pd, Pt, Ag, Zn, the B, Al, Ga, In, Ge, Sn, the Pb, P, Bi, Y, rare earth element and alkaline earth element, as for a, b, c, d and n atomic ratio of per Mo atom displaying.

$$0.1 \leq a \leq 1.0$$

$$0.01 \leq b \leq 1.0$$

$$0.01 \leq c \leq 1.0$$

$$0 \leq d \leq 1.0$$

So it is, in addition n is a quantity which is decided by the oxidation state of other element.)

[Claim 4] Preparation method of catalyst which is stated in any one claim of Claim 1 to 3 which designates that said catalyst is borne in silica as feature.

【請求項５】 シリカの含有量が該触媒成分とシリカから成るシリカ担持触媒の全重量比の２０～６０重量％であることを特徴とする請求項４に記載の触媒の調製方法。

【請求項６】 該シリカ担体の原料がアンモニウムイオンで安定化したゾルであることを特徴とする請求項４または請求項５に記載の触媒の調製方法。

【請求項７】 アルカンを気相接触酸化反応させて不飽和カルボン酸を製造するに際して、請求項１～６のいずれか１項に記載の調製方法によって調整されたニオブ含有触媒を用いることを特徴とする不飽和カルボン酸の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の属する技術分野】 本発明は、アルカンの気相接触酸化反応に用いるニオブを含む複合酸化物触媒の調製方法、および該触媒を用いる不飽和カルボン酸の製造方法に関する。

【０００２】

【従来の技術】 不飽和カルボン酸の製造方法としては、従来、プロピレン、イソブテンなどのオレフィンを触媒の存在下高温で酸素と接触反応させ、アクロレイン、メタクロレインなどのアルデヒド化合物を経由して、二段階で製造する方法が最も一般的な方法として知られている。一方、近年オレフィンに替わってアルカン出発原料に用い、触媒の存在下で気相接触酸化反応させて不飽和カルボン酸を製造する方法が着目されている。

【０００３】 例えば、プロパン、イソブタンを気相接触酸化させて一段でアクリル酸、メタクリル酸を製造するための触媒として、Ｂ－Ｐ－Ｏ系触媒（特公平６－１１７２０号公報）、Ｂｉ－Ｍｏ－Ｖ－Ａｇ－Ｏ系触媒（特開平２－８３３４８号公報）、Ｐ－Ｖ－Ａｕ／Ａｇ－Ｏ系触媒（特開平５－１７８７７４号公報）、ピリジンで処理されたＰ－Ｍｏ－Ｏ系触媒（上田ら、Chemistry Letters, 1995年, p. 541）、Ｍｏ－Ｓｂ－Ｐ－Ｏ系触媒（欧州特許第００１０９０２号明細書）、Ｐ－Ｍｏ－Ｖ－Ｏ系触媒（特開平４－５９７３９）などが提案されている。しかしながら、これらの触媒は、目的とするアクリル酸あるいはメタクリル酸の収率、あるいは選択率が十分満足できるものではない。一方ニオブを含む触媒の

[Claim 5] Preparation method of catalyst which is stated in Claim 4 which designates that it is a 20 to 60 wt% of total weight ratio of silica-borne catalyst where content of the silica consists of said catalyst component and silica as feature.

[Claim 6] Starting material of said silica support being ammonium ion, preparation method of catalyst which is stated in Claim 4 or Claim 5 which designates that it is asol which is stabilized as feature.

[Claim 7] Gas phase catalytic oxidation reaction doing alkane, when it produces unsaturated carboxylic acid, manufacturing method of the unsaturated carboxylic acid which designates that it uses niobium-containing catalyst which was adjusted by preparation method which it states in any one claim of Claim 1 to 6 as feature.

[Description of the Invention]

[0001]

[Technological Field of Invention] This invention, regards preparation method of compound oxide catalyst which includes niobium which is used for gas phase catalytic oxidation reaction of alkane, and manufacturing method of unsaturated carboxylic acid which uses said catalyst.

[0002]

[Prior Art] As manufacturing method of unsaturated carboxylic acid, until recently, under existing of catalyst the oxygen and contact reaction doing propylene and isobutene or other olefin with high temperature, via acrolein and methacrolein or other aldehyde compound, method which it produces with the two steps it is known most as general method. On one hand, it uses for alkane starting material recently in place of olefin, the gas phase catalytic oxidation reaction does under existing of catalyst and method which produces the unsaturated carboxylic acid is paid attention.

[0003] Vapor phase catalytic oxidation doing for example propane and isobutane, P-Mo-O-based catalyst which was treated with B-P-O-based catalyst (Japan Examined Patent Publication Hei 6-11720 disclosure), Bi-Mo-V-Ag-O-based catalyst (Japan Unexamined Patent Publication Hei 2-83348 disclosure), P-V-Au/Ag-O-based catalyst (Japan Unexamined Patent Publication Hei 5-178774 disclosure) and pyridine as catalyst in order to produce acrylic acid and methacrylic acid with one step, (Ueda and others and Chemistry Letters (0366-7022, CMLTAG), 1995, p.541), Mo-Sb-P-O catalyst

例として、Mo-V-Te-Nb-O系触媒（特開平6-279351号公報、特開平7-10801号公報、特開平10-36311号公報、特開平10-57813号公報）、Mo-V-Sb-Nb-O系触媒（特開平9-278680号公報、特開平9-316023号公報、特開平10-36311号公報、特開平10-45664号公報、特開平10-57813号公報、特開平10-118491号公報、特開平10-120617号公報、特開平10-128112号公報）などが提案されている。これらニオブを使用する触媒に関する公報では、触媒の調製に用いるニオブの原料として、シュウ酸ニオブアンモニウム塩、ニオブ酸、シュウ酸水素ニオブ、 Nb_2O_5 、 $NbCl_5$ などのハロゲン化物、 $Nb(OC_2H_5)_5$ などのアルコキシドを使用することが記載されている。これらのニオブ化合物を用いて調製された触媒は、アクリル酸の高い選択率を有しているが、プロパンの転化率を高めると、アクリル酸の選択率の低下が著しいという問題があった。上記特開平7-10801号公報、特開平10-57813号公報では、触媒調製過程において、触媒を粉砕する工程をさらに加えたり、触媒を酸素含有ガス気流中で加熱処理する工程を加えるなどして、アクリル酸の選択率を改善する方法を開示しているが、触媒調製方法が煩雑になるなどの問題があった。

[0004]

【発明が解決しようとする課題】本発明は、アルカンの転化率が高い場合であっても、不飽和カルボン酸の高い選択率を有し、結果的に優れた不飽和カルボン酸収率を達成できるニオブ含有触媒の調製方法および該触媒を用いた不飽和カルボン酸の製造方法を提供することを目的とするものである。

(European Patent 0010902 specification and P-V-O-based catalyst (Japan Unexamined Patent Publication Hei 4-59739) etc are proposed. But, as for these catalyst, yield, or selectivity of acrylic acid or methacrylic acid which is made object is fully with those which it can be satisfied. On one hand Mo-V-Te-Nb-O-based catalyst (Japan Unexamined Patent Publication Hei 6-279351 disclosure, Japan Unexamined Patent Publication Hei 7-10801 disclosure, Japan Unexamined Patent Publication Hei 10-36311 disclosure and Japan Unexamined Patent Publication Hei 10-57813 disclosure), Mo-V-Sb-Nb-O-based catalyst (Japan Unexamined Patent Publication Hei 9-278680 disclosure, Japan Unexamined Patent Publication Hei 9-316023 disclosure, Japan Unexamined Patent Publication Hei 10-36311 disclosure, Japan Unexamined Patent Publication Hei 10-45664 disclosure, Japan Unexamined Patent Publication Hei 10-57813 disclosure, Japan Unexamined Patent Publication Hei 10-118491 disclosure, Japan Unexamined Patent Publication Hei 10-120617 disclosure and Japan Unexamined Patent Publication Hei 10-128112 disclosure) etc is proposed as example of catalyst which includes niobium. With disclosure regarding catalyst which uses these niobium, using the niobium ammonium oxalate salt, niobic acid, niobium hydrogen oxalate, Nb_2O_5 , $NbCl_5$ or other halide and $Nb(OC_2H_5)_5$ or other alkoxide as the starting material of niobium which is used for manufacturing catalyst, is stated. catalyst which is manufactured making use of these niobium compound has had these selectivity where acrylic acid is high, but when conversion ratio of propane is raised, there was a problem that decrease of selectivity of acrylic acid is considerable. Above-mentioned Japan Unexamined Patent Publication Hei 7-10801 disclosure, with Japan Unexamined Patent Publication Hei 10-57813 disclosure, step which pulverizes the catalyst in catalyst preparation process, furthermore is added, step which the heat treatment is done such as is added in oxygen-containing gas stream doing catalyst, method which selectivity of acrylic acid is improved is disclosed, but there was another problem where catalyst preparation method becomes troublesome.

[0004]

[Problems to be Solved by the Invention] It is something which designates that preparation method of niobium-containing catalyst which can achieve unsaturated carboxylic acid yield where this invention, when conversion ratio of alkane is high, has selectivity where unsaturated carboxylic acid is high, is superior in resulting and manufacturing method of unsaturated carboxylic acid which uses said catalyst are offered as the object.

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、プロパン、イソブタンなどのアルカンを気相接触酸化させて不飽和カルボン酸を製造するための、ニオブを含有する触媒の調製方法について鋭意検討した結果、シュウ酸とニオブ化合物を含む水溶液または水性懸濁液を冷却後、濾別して得られるニオブ含有液を原料として用いて調製した触媒が、優れた不飽和カルボン酸収率を与えることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0006】すなわち、本発明は

(1) アルカンを気相接触酸化反応させて不飽和カルボン酸を製造するために用いられる、ニオブを含む触媒の調製方法であって、シュウ酸とニオブ化合物を含む水溶液または水性懸濁液を冷却して懸濁液を得、該懸濁液から固形分を分離除去して得られるニオブ含有液を、シュウ酸／ニオブのモル比2～4に調整し、ニオブ原料液として用いることを特徴とするニオブ含有触媒の調製方法、(2) 該ニオブ化合物がニオブ酸およびシュウ酸水素ニオブから選ばれる少なくとも1種類以上である(1)に記載の触媒の調製方法、(3) 該触媒が次の一般式(1)で示される化合物であることを特徴とする(1)または(2)に記載の触媒の調製方法、



(式中成分XはTeおよびSbから選ばれる少なくとも1種類以上の元素を表し、成分ZはW、Cr、Ta、Ti、Zr、Hf、Mn、Re、Fe、Ru、Co、Rh、Ni、Pd、Pt、Ag、Zn、B、Al、Ga、In、Ge、Sn、Pb、P、Bi、Y、希土類元素およびアルカリ土類元素から選ばれる少なくとも1種類以上の元素を表し、a、b、c、d、nはMo 1原子当たりの原子比を表し、

$$0.1 \leq a \leq 1.0$$

$$0.01 \leq b \leq 1.0$$

$$0.01 \leq c \leq 1.0$$

$$0 \leq d \leq 1.0$$

であり、またnは他の元素の酸化状態によって決まる数である。)

[0005]

[Means to Solve the Problems] As for these inventors, propane, vapor phase catalytic oxidation doing isobutane or other alkane, result of diligent investigation, after cooling, the filtering aqueous solution or aqueous suspension liquid which includes oxalic acid and the niobium compound concerning preparation method of catalyst which contains, niobium in order to produce unsaturated carboxylic acid catalyst which it manufactures theniobium-containing liquid which is acquired as starting material using, discovered fact that the unsaturated carboxylic acid yield which is superior is given, this invention reached to completion.

[0006] As for namely, this invention

(1) Gas phase catalytic oxidation reaction doing alkane, in order to produce unsaturated carboxylic acid they are used, Being a preparation method of catalyst which includes niobium being, Cooling aqueous solution or aqueous suspension liquid which includes oxalic acid and niobium compound, the suspension to obtain, separation and removal doing solid component from said suspension, is acquired niobium-containing liquid which, preparation method of niobium-containing catalyst which designates that you adjust mole ratio 2 to 4 of the oxalic acid / niobium, you use as niobium starting material liquid as feature, preparation method of catalyst which is stated in (1) which is a at least 1 kind where (2) said niobium compound is chosen from niobic acid and niobium hydrogen oxalate, preparation method of catalyst which is stated in (1) or (2) which designates that it is a compound where the (3) said catalyst is shown with following General Formula (1) as feature,



(The component X in Formula to display is chosen from Te and the Sb element of at least 1 kind which, As for component Z W, Cr, Ta, Ti, To display element of at least 1 kind which is chosen from Zr, the Hf, Mn, Re, Fe, Ru, Co, the Rh, Ni, Pd, Pt, Ag, Zn, the B, Al, Ga, In, Ge, Sn, the Pb, P, Bi, Y, rare earth element and alkaline earth element, as for a, b, c, d and n atomic ratio of per Mo atom displaying,

$$0.1 \leq a \leq 1.0$$

$$0.01 \leq b \leq 1.0$$

$$0.01 \leq c \leq 1.0$$

$$0 \leq d \leq 1.0$$

So it is, in addition n is a quantity which is decided by the oxidation state of other element.)

(4) 該触媒がシリカに担持されていることを特徴とする(1)～(3)のいずれかに記載の触媒の調製方法、(5)シリカの含有量が該触媒成分とシリカから成るシリカ担持触媒の全重量比の20～60重量%であることを特徴とする(4)に記載の触媒の調製方法、(6)該シリカ担体の原料がアンモニウムイオンで安定化したゾルであることを特徴とする(4)または(5)に記載の触媒の調製方法、(7)アルカンを気相接触酸化反応させて不飽和カルボン酸を製造するに際して、(1)～(6)のいずれかに記載の調製方法によって調整されたニオブ含有触媒を用いることを特徴とする不飽和カルボン酸の製造方法に関するものである。

【0007】以下、本発明を詳細に説明する。本発明ではニオブ化合物として、ニオブ酸およびシュウ酸水素ニオブを好適に用いることができる。なお、ニオブ酸は水酸化ニオブおよび酸化ニオブを含む。これらのニオブ化合物は、固体または懸濁液の形で用いることができる。ニオブ酸は使用前にアンモニア水および／または水で洗浄することができる。

【0008】これらのニオブ化合物は長期保存や脱水の進行によって変質する場合がある。本発明においては、製造直後の、変質をしていないニオブ化合物を使用することが好ましいが、多少変質したニオブ化合物を使用してもよい。本発明の方法に用いるシュウ酸は、シュウ酸無水物またはシュウ酸二水和物が好ましい。

【0009】水にこれらニオブ化合物とシュウ酸を加え、攪拌することによって水溶液または水性懸濁液を得ることができる。ニオブ化合物としてシュウ酸水素ニオブを用いる場合は、シュウ酸を加えなくても水溶液または水性懸濁液を得ることができる。この水溶液または水性懸濁液のニオブの濃度は、好ましくは0.2～0.8(mol-Nb/Kg-液)程度である。

【0010】仕込みのシュウ酸／ニオブモル比は3～6程度が好ましい。仕込みのシュウ酸／ニオブのモル比が大きい場合は、ニオブ化合物の溶解を増すことはできるが、次の冷却工程でシュウ酸の析出量が多くなり、シュウ酸の利用率が低くなる。逆にシュウ酸／ニオブのモル比が小さい場合は、溶解しないニオブ化合物が増え、ニオブの利用率が低くなることもある。

【0011】次いで、この水溶液または水性懸濁液を冷却する

(4) Is stated in any of (1) to (3) which designates that said catalyst is borne in silica as feature preparation method of catalyst which, Is stated in (4) which designates that it is a 20 to 60 wt% of total weight ratio of silica-borne catalyst where content of (5) silica consists of the said catalyst component and silica as feature preparation method of catalyst which, starting material of (6) said silica support being ammonium ion, preparation method of catalyst which is stated in (4) or (5) which designates that it is a sol which is stabilized as feature, gas phase catalytic oxidation reaction doing (7) alkane, when it produces unsaturated carboxylic acid, it is something regarding manufacturing method of unsaturated carboxylic acid which designates that it uses niobium-containing catalyst which was adjusted by the preparation method which it states in any of (1) to (6) as feature.

[0007] Below, this invention is explained in detail. With this invention niobic acid and niobium hydrogen oxalate can be used for ideal as theniobium compound. Furthermore, niobic acid includes niobium hydroxide and niobium oxide. You can use these niobium compound, in form of solid or suspension. Before using you can wash niobic acid with ammonia water and/or water.

[0008] These niobium compound are times when property change it does depending upon the advance of long term storage and dehydration. Regarding to this invention, it is desirable to use niobium compound which does not do, property change immediately after producing, but it is possible to use niobium compound which some property change is done. As for oxalic acid which is used for method of this invention, oxalic acid anhydride or oxalic acid dihydrate is desirable.

[0009] Aqueous solution or aqueous suspension liquid can be acquired in water by agitating including these niobium compound and oxalic acid. When niobium hydrogen oxalate is used as niobium compound, aqueous solution or aqueous suspension liquid can be acquired including oxalic acid. This aqueous solution or concentration of niobium of aqueous suspension liquid is preferably 0.2 to 0.8(mol - Nb / Kg - liquid) extent.

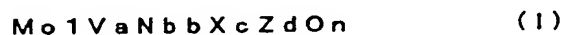
[0010] Oxalic acid / niobium mole ratio of addition 3 to 6 extent is desirable. When mole ratio of oxalic acid / niobium of addition is large, it is possible to increase melting niobium compound, but precipitated amount of oxalic acid becomes many with following cooling process, use ratio of oxalic acid becomes low. When mole ratio of oxalic acid / niobium is small conversely, niobium compound which is not melted increases, there are times when use ratio of niobium becomes low.

[0011] Next, portion of oxalic acid which is melted by

ことによって、溶解したシュウ酸の一部が析出、沈殿が生じ、攪拌下、懸濁液を得ることができる。この懸濁液から固形分を分離除去することによって、ニオブ含有液を得ることができる。冷却は簡便には水冷によって、分離除去は簡便にはデカンテーションまたは濾過によって実施できる。

【0012】このニオブ含有液のシュウ酸／ニオブのモル比は、好ましくは2～4であり、さらに好ましくは、2～3.5である。シュウ酸／ニオブのモル比の調整は、ニオブ酸およびシュウ酸水素ニオブから選ばれるニオブ化合物、またはシュウ酸をニオブ含有液に添加して行うこともできるが、仕込みのシュウ酸／ニオブのモル比、ニオブの濃度および冷却温度を適宜制御することによって、直接、シュウ酸／ニオブのモル比が2～4のニオブ含有液を得ることができる。

【0013】本発明で用いられる好ましい触媒は、下記一般式(1)で示されるものである。



(式中成分XはTeおよびSbから選ばれる少なくとも1種類以上の元素を表し、成分ZはW、Cr、Ta、Ti、Zr、Hf、Mn、Re、Fe、Ru、Co、Rh、Ni、Pd、Pt、Ag、Zn、B、Al、Ga、In、Ge、Sn、Pb、P、Bi、Y、希土類元素およびアルカリ土類元素から選ばれる少なくとも1種類以上の元素を表し、a、b、c、d、nはMo 1原子当たりの原子比を表し、

$$0.1 \leq a \leq 1.0$$

$$0.01 \leq b \leq 1.0$$

$$0.01 \leq c \leq 1.0$$

$$0 \leq d \leq 1.0$$

であり、またnは他の元素の酸化状態によって決まる数である。)

本発明の触媒を製造するために用いる金属成分の原料は特に限定されないが、下記の化合物を好適に用いることができる。

【0014】MoとVの原料はそれぞれ、ヘプタモリブデン酸アンモニウムとメタバナジン酸アンモニウムを好適に用いることができる。TeとSbの原料は、それぞれ、テルル酸と酸化アンチモンを好適に用いることができる。成分Zの原料は、それぞれの成分の有機酸塩、硝酸塩、塩化物、水酸化物または酸化物などを用いることができる。

cooling this aqueous solution or the aqueous suspension liquid, precipitates, precipitation occurs, under agitating, can acquire suspension. niobium-containing liquid can be acquired by separation and removal doing solid component from this suspension. Simply it can execute separation and removal with decantation or filtration as for cooling simply with ice cooling.

[0012] Mole ratio of oxalic acid / niobium of this niobium-containing liquid is preferably 2 to 4, furthermore is the preferably 2 to 3.5. As for adjustment of mole ratio of oxalic acid / niobium, adding niobium compound or the oxalic acid which is chosen from niobic acid and niobium hydrogen oxalate to niobium-containing liquid, it is possible also to do, directly, mole ratio of oxalic acid / niobium can acquire niobium-containing liquid of 2 to 4, but mole ratio of oxalic acid / niobium of the addition, with concentration of niobium and controlling cooling temperature appropriately.

[0013] Desirable catalyst where it is used with this invention is something which is shown with below-mentioned General Formula (1).



(The component X in Formula to display is chosen from Te and the Sb element of at least 1 kind which, As for component Z W, Cr, Ta, Ti, To display element of at least 1 kind which is chosen from Zr, the Hf, Mn, Re, Fe, Ru, Co, the Rh, Ni, Pd, Pt, Ag, Zn, the B, Al, Ga, In, Ge, Sn, the Pb, P, Bi, Y, rare earth element and alkaline earth element, as for a, b, c, d and n atomic ratio of per Mo atom displaying.

$$0.1 \leq a \leq 1.0$$

$$0.01 \leq b \leq 1.0$$

$$0.01 \leq c \leq 1.0$$

$$0 \leq d \leq 1.0$$

So it is, in addition n is a quantity which is decided by the oxidation state of other element.)

Starting material of metal component which is used in order to produce catalyst of the this invention especially is not limited, but below-mentioned compound can be used for ideal.

[0014] Starting material of Mo and V respectively can use ammonium heptamolybdate and ammonium metavanadate for ideal. starting material of Te and Sb, respectively, can use telluric acid and antimony oxide for ideal. starting material of component Z, organic acid salt of respective component, can use the nitrate salt, chloride and hydroxide or oxide etc.

【0015】シリカの原料は、シリカゾルを好適に用いることができる。アルカリ金属イオンで安定化させたシリカゾルよりも、アンモニウムイオンで安定化させたゾルを用いることが好ましい。

(原料調合工程) ヘプタモリブデン酸アンモニウム、メタバナジン酸アンモニウムおよびテルル酸の混合液を調製する。アンチモンを用いる場合は、メタバナジン酸アンモニウム水溶液と酸化アンチモンからなるスラリーを加熱させた後、ヘプタモリブデン酸アンモニウムを添加し、場合によってはテルル酸を添加して混合液を調製する。

【0016】この混合液に、攪拌下、本発明で得られるニオブ原料液と、式(1)の成分Zを含む水溶液を添加して原料調合液を得ることができる。シリカ担持触媒を調製する場合は、攪拌下、この調合液にシリカゾルを添加して、原料調合液を得ることができる。

(乾燥工程) 原料調合工程で得られた調合液を噴霧乾燥法または蒸発乾燥法によって乾燥させ、乾燥粉体を得ることができる。噴霧乾燥法における噴霧化は遠心方式、二流体ノズル方式または高圧ノズル方式によって行うことができる。乾燥熱源は、スチーム、電気ヒーターなどによって加熱された空気を用いることができる。熱風の乾燥機入口温度は150~300℃が好ましい。

【0017】(焼成工程) 乾燥工程で得られた乾燥粉体を焼成することによって酸化物触媒を得ることができる。焼成は窒素などの実質的に酸素を含まないガス雰囲気下、500~700℃、好ましくは550~650℃で実施することができる。焼成時間は0.5~20時間、好ましくは1~8時間である。焼成は回転炉、トンネル炉、管状炉および流動焼成炉などを用いることができ、酸素を実質的に含まないガスを流通させながら行うことができる。この焼成の前に、大気雰囲気下または空気流通下、200~400℃、0.1~5時間、前焼成をすることができる。

【0018】本発明の酸化物触媒を用いて、アルカンを気相接触酸化反応させて不飽和カルボン酸を製造する方法において、原料のアルカンとしては特に限定されないが、プロパン、イソブタンを用いるのが好ましい。アルkanは必ずしも高純度である必要はなく、不純物として、炭素数の異なるアルkanやアルケンなどを少量含有していても何ら問題はない。

【0019】原料の分子状酸素としては純酸素を使用すること

[0015] Starting material of silica can use silica sol for ideal. It is desirable to use sol which is stabilized with ammonium ion in comparison with silica sol which is stabilized with alkali metal ion.

(Starting material blending step) Mixed solution of ammonium heptamolybdate, ammonium metavanadate and telluric acid is manufactured. When antimony is used, slurry which consists of ammonium metavanadate aqueous solution and the antimony oxide after heating, it adds ammonium heptamolybdate, adding telluric acid depending upon in case, it manufactures mixed solution.

[0016] In this mixed solution, under agitating, adding aqueous solution which includes the component Z of niobium starting material liquid and Formula (1) which are acquired with this invention it can acquire starting material combined liquid. When silica-born catalyst is manufactured, under agitating, adding silica sol to this combined liquid, it can acquire starting material combined liquid.

(Drying process) Drying combined liquid which is acquired with starting material blending step with spray drying method or the evaporating to dry solid method, it can acquire dry powder. To do with centrifuge system, two-fluid nozzle system or high pressure nozzle type it is possible atomization in spray drying method. drying heat source can use air which is heated by steam and electric heater etc. dryer inlet temperature of hot air 150 to 300 °C is desirable.

[0017] (Baking step) Oxide catalyst can be acquired by calcining dry powder which is acquired with drying process. Under gas atmosphere which nitrogen or other substantially does not include the oxygen, it can execute calcining with 500 to 700 °C and preferably 550 to 650 °C. sintering time is 0.5 to 2.0 hour and preferably 1 to 8-hour. Calcining be able to use rotary furnace, tunnel furnace, tube furnace and fluidized roasting oven etc, while circulating gas which does not include oxygen substantially it is possible to do. Before this calcining, under air atmosphere or under air stream, 200 to 400 °C, the 0.1 to 5 hours and front calcining is possible.

[0018] Making use of oxide catalyst of this invention, gas phase catalytic oxidation reaction doing alkane, regarding to method which produces unsaturated carboxylic acid, as alkane of the starting material especially it is not limited, but it is desirable to use the propane and isobutane. alkane always does not have necessity to be a high purity, trace containing alkane and alkene etc where quantity of carbon differs as impurity, is not a what problem.

[0019] Pure oxygen can be used as molecular oxygen

ができるが、特に高い純度は要求されないので、空気または純酸素で富化した空気を用いてもよい。また、場合によっては、希釈ガスとして水蒸気、ヘリウム、ネオン、アルゴン、炭酸ガス、窒素などを供給してもよい。反応に供給する原料ガス中の組成比は特に限定されるものではないが、アルカン：酸素：水蒸気：希釈ガス＝１：０．１～１０：０～７０：０～２０で実施されるのが好ましく、より好ましくは、１：０．１～５：０～４０：０～２０である。

【００２０】反応の圧力は、大気圧下、加圧下または減圧下で実施しても良いが、好ましくは０．１～１０ atm、さらに好ましくは１～３ atmである。反応温度は２８０℃～５００℃で実施することができるが、好ましくは２８０℃～４５０℃である。原料ガスと触媒との接触時間は０．１～３０ (sec・g/cc)、好ましくは０．１～１０ (sec・g/cc) である。

【００２１】反応方式は、固定床方式、流動床方式、移動床方式などを採用できるが、本反応は発熱反応であることから、反応器内の温度制御を容易に行うことができる流動床反応方式が好ましい。本発明においては、アルカンの転化率が高い場合であっても、不飽和カルボン酸の高い選択率を達成することができるが、反応に供給する原料ガスの組成比を調整して、アルカンの転化率を低くすると、目的生成物である不飽和カルボン酸の逐次分解を抑制できるので、不飽和カルボン酸の選択率を更に高めることができる。この場合、反応器の流出物から不飽和カルボン酸を分離し、未反応のアルカンを回収して再度反応器に供給してもよい。

【００２２】

【発明の実施の形態】以下に本発明を、ニオブ原料液の製造実施例、触媒の製造実施例およびプロパンの気相接触酸化反応によるアクリル酸の製造実施例を用いて詳細に説明するが、本発明は、その要旨を越えない限り、これら実施例に限定されるものではない。

【００２３】なお、以下の実施例におけるプロパン転化率、アクリル酸選択率、アクリル酸収率は各々次式で定義される。

プロパン転化率 (%) = (反応したプロパンのモル数) / (供給したプロパンのモル数) × １００

of starting material, but because especially high purity is not required, air or making use of the air which enrichment is done with pure oxygen it is good. In addition, it is possible to supply water vapor, helium, neon, the argon, charcoal acid gas and nitrogen etc as dilution gas depending upon in case. As for composition ratio in starting material gas which is supplied to reaction is not something which especially is limited, but it is desirable to be executed with alkane : oxygen : water vapor : dilution gas = 1 : 0.1 to 10 : 0 to 70 : 0 to 20, it is a more preferably and a 1 : 0.1 to 5 : 0 to 40 : 0 to 20.

【0020】 Pressure of reaction is good executing, under a atmospheric pressure, under pressurizing or under vacuum, but preferably 0.1 to 10 atm, furthermore it is preferably 1 to 3 atm. It can execute reaction temperature with 280 °C to 500 °C, but it is a preferably 280 °C to 450 °C. contact time of starting material gas and catalyst is 0.1 to 30(s * g/cc) and preferably 0.1 to 10(s * g/cc).

【0021】 Reaction system, can adopt fixed bed system, fluidized bed system and moving bed system etc, but as for this reaction from fact that it is a exothermic reaction, fluidized bed reaction system which can do the temperature control inside reactor easily is desirable. Regarding to this invention, when conversion ratio of alkane is high, it can achieve selectivity where unsaturated carboxylic acid is high, but adjusting composition ratio of the starting material gas which it supplies to reaction, when it makes conversion ratio of the alkane low, because you can control sequential disassembly of the unsaturated carboxylic acid which is a target product, it is possible furthermore to raise the selectivity of unsaturated carboxylic acid. In this case, it separates unsaturated carboxylic acid from outflowing substance of reactor, recovering, it is possible to supply unreacted alkane to reactor for the second time.

【0022】

[Embodiment of Invention] Below this invention, production Working Example of niobium starting material liquid, production Working Example of catalyst and you explain in detail production Working Example of the acrylic acid due to gas phase catalytic oxidation reaction of propane making use of, but if the this invention does not exceed gist, it is not something which is limited in these Working Example.

【0023】 Furthermore, propane conversion ratio, acrylic acid selectivity and acrylic acid yield in Working Example below the are defined with each next formula.

Propane conversion ratio (%) = (Reacts number of moles of propane which) / (It supplies number of moles

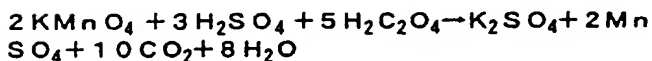
アクリル酸選択率 (%) = (生成したアクリル酸のモル数) / (反応したプロパンのモル数) × 100

アクリル酸収率 (%) = (生成したアクリル酸のモル数) / (供給したプロパンのモル数) × 100

[0024]

【実施例1】(ニオブ原料液の調製) 水6562gにNb₂O₅として80.0重量%を含有するニオブ酸664.0gとシュウ酸二水和物[H₂C₂O₄・2H₂O]2774.0gを混合した。仕込みのシュウ酸/ニオブのモル比は5.5、仕込みのニオブ濃度は0.4(mol-Nb/Kg-液)である。この混合液を95℃で1時間加熱攪拌することによって、ニオブが溶解した水溶液を得た。この水溶液を静置、氷冷後、固体を吸引濾過によって濾別し、ニオブ含有液を得た。このニオブ含有液のシュウ酸/ニオブのモル比は下記の分析により2.6であった。

【0025】ろつぽにこのニオブ含有液10gを精秤し、95℃で一晩乾燥後、600℃で1時間熱処理し、Nb₂O₅0.625gを得た。この結果から、ニオブ濃度は0.47(mol-Nb/Kg-液)であった。300mlのガラスビーカーにこのニオブ含有液3gを精秤し、約80℃の熱水200mlを加え、続いて1:1硫酸10mlを加えた。得られた溶液をホットスターラー上で液温70℃に保ちながら、攪拌下、1/4規定KMnO₄を用いて滴定した。KMnO₄によるかすかな淡桃色が約30秒以上続く点を終点とした。シュウ酸の濃度は、滴定量から次式に従って計算した結果、1.22(mol-シュウ酸/Kg)であった。



得られたニオブ含有液は、シュウ酸/ニオブのモル比を調整することなく、下記の触媒調製のニオブ原料液として用いた。

(触媒の調製) 触媒成分の組成式がMo₁V_{0.32}Nb_{0.12}Te_{0.22}O_nであって、SiO₂含有量30重量%のシリカ担持触媒を次のようにして調製した。

of propane which) X 100

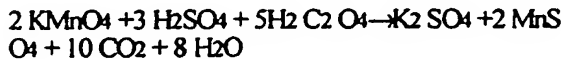
Acrylic acid selectivity (%) = (It forms number of moles of acrylic acid which) / (Reacts number of moles of propane which) X 100

Acrylic acid yield (%) = (It forms number of moles of a crylic acid which) / (It supplies number of moles of propane which) X 100

[0024]

[Working Example 1] (Manufacturing niobium starting material liquid) Niobic acid 664.0g and oxalic acid dihydrate (H₂C₂O₄・2H₂O) 2774.0g which contain 80.0 wt% as the Nb₂O₅ were mixed to water 6562g. As for mole ratio of oxalic acid / niobium of addition as for niobium concentration of the 5.5 and addition it is a 0.4(mol - Nb / Kg - liquid). aqueous solution which niobium melts this mixed solution by 1 hour heat and stir doing with the 95 °C, was acquired. This aqueous solution after standing and ice cooling, solid was filtered dueto suction filtration, niobium-containing liquid was acquired. mole ratio of oxalic acid / niobium of this niobium-containing liquid was 2.6 with below-mentioned analysis.

[0025] Precisely weighing it did this niobium-containing liquid 10g in crucible, with 95 °C after overnight drying, 1 hour thermal processing did with 600 °C, acquired Nb₂O₅ 0.625g. From result, niobium concentration was 0.47(mol - Nb / Kg - liquid). This niobium-containing liquid 3g precisely weighing was done in glass beaker of 300 ml, continuously the 1:1 sulfuric acid 10 ml was added including hot water 200 ml of approximately 80 °C. While on hot stirrer maintaining solution which is acquired at liquid temperature 70 °C, under agitating titration it did making use of the 1/4 normal KMnO₄. Faint pale peach color due to KMnO₄ approximately 30 second or more designated the point which continues as endpoint. As for concentration of oxalic acid, from titration amount following to next formula, as for result which it calculated, it was a 1.22(mol - oxalic acid / Kg).



It used niobium-containing liquid which it acquires, without adjusting mole ratio of the oxalic acid / niobium, as niobium starting material liquid of below-mentioned catalyst preparation.

(Manufacturing catalyst) Composition formula of catalyst component being Mo₁V_{0.32}Nb_{0.12}Te_{0.22}O_n, it manufactured silica-born catalyst of the SiO₂ content 30 weight% following way.

【0026】水2300gにヘプタモリブデン酸アンモニウム $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 546.7g、メタバナジウム酸アンモニウム $[(\text{NH}_4)_2\text{VO}_3]$ 116.3gおよびテルル酸 $[\text{H}_6\text{TeO}_6]$ 156.9gを順次加え、60℃に加熱して溶解した後、30℃まで冷却して混合水溶液を得た。次いでこの混合水溶液に、上記のニオブ原料液785.0gおよびシリカとして30重量%を含有するシリカソル1000gを順次添加して混合し、触媒原料調合液を得た。この原料調合液を遠心式噴霧乾燥機にて入口温度が240℃、出口温度が145℃で乾燥し、微小球状の乾燥粉体を得た。得られた乾燥粉体を大気雰囲気下275℃で2時間焼成した。この粉体85gを直径1インチのSUS製管に充填し、150Ncc/minの窒素ガス流通下、600℃で2時間焼成してシリカ担持触媒を得た。(プロパンの酸化反応) 触媒2gを内径10mmの固定床型反応管に充填し、反応温度380℃、反応圧力常圧下にプロパン: O_2 : H_2O : He = 1: 3.2: 14: 12.1のモル比の混合ガスを接触時間3.0 (sec · g/cc) で通過させた。得られた結果を表1に示す。

【0027】なお、接触時間は次式で定義される。

$$\text{接触時間 (sec} \cdot \text{g/cc)} = (W/F) \times 273 / (273 + T)$$

(ここで、Wは充填触媒量 (g)、Fは原料混合ガス流量 (Ncc/sec)、そしてTは反応温度 (℃) である。)

【0028】

【実施例2】(ニオブ原料液の調製) 実施例1のシュウ酸/ニオブのモル比2.6のニオブ含有液に、さらにシュウ酸/ニオブのモル比3.0となるようにシュウ酸二水和物 $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ を加え、加熱して溶解させた後、30℃まで冷却した。得られた液を下記の触媒調製のニオブ原料液として用いた。このニオブ原料液中のニオブ濃度は実施例1と同様にして分析した結果、0.46 (mol-Nb/Kg-液) であった。

(触媒の調製) 触媒成分の組成式が $\text{Mo}_1\text{V}_{0.32}\text{Nb}_{0.12}\text{Te}_{0.22}\text{O}_n$ であって、 SiO_2 含有量30重量%のシリカ担持触媒を、上記のニオブ原料液を用い、その使用量を802.1gとした他は実施例1と同様にして調製してシリカ担持触媒を得た。

[0026] Ammonium heptamolybdate $((\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O})$ 546.7g, sequential adding ammonium metavanadate (NH_4VO_3) 116.3g and telluric acid (H_6TeO_6) 156.9g to water 2300g, heating to 60 °C and after melting, cooling to 30 °C it acquired mixed aqueous solution. Next, in this mixed aqueous solution, sequential adding silica sol 1000g which contains the 30 wt% as above-mentioned niobium starting material liquid 785.0g and silica it mixed, acquired the catalyst starting material combined liquid. This starting material combined liquid was dried in inlet temperature 240 °C and outlet temperature being 145 °C with centrifugal type atomizing dryer, dry powder of microsphere was acquired. dry powder which is acquired 2 hours was calcined with the 275 °C under air atmosphere. This powder 85g it was filled in SUS tube of diameter 1 inch, under thenitrogen gas stream of 150N cc/min, 2 hours calcined with 600 °C and acquired the silica-born catalyst. (oxidation reaction of propane) catalyst 2g it was filled in fixed bed type reaction tube of internal diameter 10 mm, under reaction temperature 380 °C and reaction pressure ambient pressure passed mixed gas of mole ratio of propane : O_2 : H_2O : He = 1:3.2:14:12.1 with the contact time 3.0 (s · g/cc). result which is acquired is shown in Table 1.

[0027] Furthermore, contact time is defined with next formula.

$$\text{Contact time (s} \cdot \text{g/cc)} = (W/F) \times 273 / (273 + T)$$

(Here, as for W amount of packed catalyst (g) As for F as for raw material mixing gas flow (Ncc/sec), and T it is a reaction temperature (°C).)

[0028]

[Working Example 2] (Manufacturing niobium starting material liquid) In order in niobium-containing liquid of mole ratio 2.6 of oxalic acid / niobium of Working Example 1, furthermore to become mole ratio 3.0 of oxalic acid / niobium, heating including the oxalic acid dihydrate $(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$, after melting, it cooled to 30 °C. it used liquid which is acquired as niobium starting material liquid of the below-mentioned catalyst preparation. As for niobium concentration in this niobium starting material liquid as for result of analyzing in the same way as Working Example 1, it was a 0.46 (mol - Nb / Kg - liquid).

(Manufacturing catalyst) Composition formula of catalyst component being $\text{Mo}_1\text{V}_{0.32}\text{Nb}_{0.12}\text{Te}_{0.22}\text{O}_n$, besides amount used is designated as 802.1g silica-born catalyst of SiO_2 content 30 weight%, making

(プロパンの酸化反応) 得られた触媒を用いて、実施例 1 と同じ条件でプロパンの酸化反応を行った。結果を表 1 に示す。

[0029]

【比較例 1】(ニオブ原料液の調製) 実施例 1 と同様にして得られる、ニオブが溶解したシュウ酸/ニオブのモル比 5.5 の液を氷冷することなく、そのまま下記の触媒調製のニオブ原料液として用いた。このニオブ原料液中のニオブ濃度は実施例 1 と同様にして分析した結果、0.41 (mol-Nb/Kg-liquid) であった。

(触媒の調製) 触媒成分の組成式が $\text{Mo}_{0.1}\text{V}_{0.32}\text{Nb}_{0.12}\text{Te}_{0.22}\text{O}_n$ であって、 SiO_2 含有量 30 重量%のシリカ担持触媒を、上記のニオブ原料液を用い、その使用量を 899.9g とした他は実施例 1 と同様にして調製してシリカ担持触媒を得た。

(プロパンの酸化反応) 得られた触媒を用いて、実施例 1 と同じ条件でプロパンの酸化反応を行った。結果を表 1 に示す。

[0030]

【実施例 3】(ニオブ原料液の調製) 水 782g に Nb_2O_5 として 80.0 重量%を含有するニオブ酸 66.4g とシュウ酸二水和物 ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 151.3g を混合した。仕込みのシュウ酸/ニオブのモル比は 3.0、仕込みのニオブ濃度は 0.4 (mol-Nb/Kg-liquid) である。この混合液を 95°C で 1 時間加熱撹拌することによって、不溶ニオブ成分を含む水性懸濁液を得た。この水性懸濁液を静置、氷冷後、固体を濾別し、ニオブ含有液を得た。このニオブ含有液中のニオブ濃度およびシュウ酸/ニオブのモル比は、それぞれ、実施例 1 と同様にして分析した結果、0.41 (mol-Nb/Kg-liquid) および 2.8 であった。このニオブ含有液は、シュウ酸/ニオブのモル比を調整することなく下記の触媒調製のニオブ原料液として用いた。

(触媒の調製) 触媒成分の組成式が $\text{Mo}_{0.1}\text{V}_{0.32}\text{Nb}_{0.12}\text{Te}_{0.22}\text{O}_n$

USE OF ABOVE-MENTIONED NIObIUM STARTING MATERIAL liquid, manufacturing, in same way as Working Example 1 itacquired silica-born catalyst.

(Oxidation reaction of propane) Oxidation reaction of propane was done with same condition as Working Example 1 making use of catalyst which it acquires. result is shown in Table 1.

[0029]

[Comparative Example 1] (Manufacturing niobium starting material liquid) It is acquired, in same way as Working Example 1 it used without ice cooling doing liquid of mole ratio 5.5 of oxalic acid / niobium which niobium melts, thatway as niobium starting material liquid of below-mentioned catalyst preparation. As for niobium concentration in this niobium starting material liquid as for result of analyzing in the same way as Working Example 1, it was a 0.41 (mol - Nb / Kg - liquid).

(Manufacturing catalyst) Composition formula of catalyst component being $\text{Mo}_{0.1}\text{V}_{0.32}\text{Nb}_{0.12}\text{Te}_{0.22}\text{O}_n$, besides amount used is designated as 899.9g silica-born catalyst of SiO_2 content 30 weight%, making use of the above-mentioned niobium starting material liquid, manufacturing, in same way as Working Example 1 itacquired silica-born catalyst.

(Oxidation reaction of propane) Oxidation reaction of propane was done with same condition as Working Example 1 making use of catalyst which it acquires. result is shown in Table 1.

[0030]

[Working Example 3] (Manufacturing niobium starting material liquid) Niobic acid 66.4g and oxalic acid dihydrate ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 151.3g which contain 80.0 wt% as the Nb_2O_5 were mixed to water 782g. As for mole ratio of oxalic acid / niobium of addition as for niobium concentration of the 3.0 and addition it is a 0.4 (mol - Nb / Kg - liquid). aqueous suspension liquid which includes insoluble niobium component this mixed solution by 1 hour heat and stir doing with the 95 °C, was acquired. This aqueous suspension liquid after standing and ice cooling solid was filtered, the niobium-containing liquid was acquired. As for niobium concentration in this niobium-containing liquid and mole ratio of oxalic acid / niobium, as for the result of analyzing respectively, in same way as Working Example 1, it was a 0.41 (mol - Nb / Kg - liquid) and a 2.8. It used this niobium-containing liquid, as niobium starting material liquid of below-mentioned catalyst preparation without adjusting mole ratio of oxalic acid / niobium.

(Manufacturing catalyst) Composition formula of catalyst

0.22O_nであって、SiO₂含有量30重量%のシリカ担持触媒を、上記のニオブ原料液を用い、その使用量を899.9gとした他は実施例1と同様にして調製してシリカ担持触媒を得た。

(プロパンの酸化反応) 得られた触媒を用いて、実施例1と同じ条件でプロパンの酸化反応を行った。結果を表1に示す。

[0031]

【実施例4】(ニオブ原料液の調製) 水4084gにNb₂O₅として80.0重量%を含有するニオブ酸664.0gとシュウ酸二水和物(H₂C₂O₄・2H₂O)252.0gを混合した。仕込みのシュウ酸/ニオブのモル比は0.5、仕込みのニオブ濃度は0.8(mol-Nb/Kg-液)である。この混合液を95℃で1時間加熱攪拌することによって、不溶ニオブ成分を含む水性懸濁液を得た。この水性懸濁液を静置、氷冷後、固体を濾別し、ニオブ含有液を得た。このニオブ含有液中のニオブ濃度およびシュウ酸/ニオブのモル比は、それぞれ、実施例1と同様にして分析した結果、0.16(mol-Nb/Kg-液)および2.2であった。このニオブ含有液にさらに、シュウ酸/ニオブのモル比3.0となるようにシュウ酸二水和物を加え、加熱して溶解させた後、30℃まで冷却した。得られた液を下記の触媒調製のニオブ原料液として用いた。この液中のニオブ濃度は実施例1と同様にして分析した結果、0.158(mol-Nb/Kg-液)であった。

(触媒の調製) 触媒成分の組成式がMo₁V_{0.32}Nb_{0.12}Te_{0.22}O_nであって、SiO₂含有量30重量%のシリカ担持触媒を、上記のニオブ原料液を用い、その使用量を2335.2gとした他は実施例1と同様にして調製してシリカ担持触媒を得た。

(プロパンの酸化反応) 得られた触媒を用いて、実施例1と同じ条件でプロパンの酸化反応を行った。結果を表1に示す。

[0032]

【実施例5】(ニオブ原料液の調製) 実施例1と同様にしてシ

st component being Mo₁V_{0.32}Nb_{0.12}Te_{0.22}O_n, besides amount used is designated as 899.9g silica-born catalyst of SiO₂ content 30 weight%, making use of the above-mentioned niobium starting material liquid, manufacturing, in same way as Working Example 1 it acquired silica-born catalyst.

(Oxidation reaction of propane) Oxidation reaction of propane was done with same condition as Working Example 1 making use of catalyst which it acquires. result is shown in Table 1.

[0031]

[Working Example 4] (Manufacturing niobium starting material liquid) Niobic acid 664.0g and oxalic acid dihydrate (H₂C₂O₄・2H₂O) 252.0g which contain 80.0 wt% as the Nb₂O₅ were mixed to water 4084g. As for mole ratio of oxalic acid / niobium of addition as for niobium concentration of the 0.5 and addition it is a 0.8 (mol - Nb / Kg - liquid). aqueous suspension liquid which includes insoluble niobium component this mixed solution by 1 hour heat and stir doing with the 95 °C, was acquired. This aqueous suspension liquid after standing and ice cooling solid was filtered, the niobium-containing liquid was acquired. As for niobium concentration in this niobium-containing liquid and mole ratio of oxalic acid / niobium, as for the result of analyzing respectively, in same way as Working Example 1, it was a 0.16 (mol - Nb / Kg - liquid) and a 2.2. In order furthermore, to become mole ratio 3.0 of oxalic acid / niobium in this niobium-containing liquid, heating including oxalic acid dihydrate, after melting, it cooled to 30 °C. it used liquid which is acquired as niobium starting material liquid of the below-mentioned catalyst preparation. As for niobium concentration in this liquid as for result of analyzing in the same way as Working Example 1, it was a 0.158 (mol - Nb / Kg - liquid).

(Manufacturing catalyst) Composition formula of catalyst component being Mo₁V_{0.32}Nb_{0.12}Te_{0.22}O_n, besides amount used is designated as 2335.2g silica-born catalyst of SiO₂ content 30 weight%, making use of the above-mentioned niobium starting material liquid, manufacturing, in same way as Working Example 1 it acquired silica-born catalyst.

(Oxidation reaction of propane) Oxidation reaction of propane was done with same condition as Working Example 1 making use of catalyst which it acquires. result is shown in Table 1.

[0032]

[Working Example 5] (Manufacturing niobium starting

シュウ酸／ニオブのモル比 2.6 のニオブ原料液を得た。

(触媒の調製) 組成式が $\text{Mo}_{0.1}\text{V}_{0.32}\text{Nb}_{0.12}\text{Te}_{0.22}\text{O}_n$ で示される触媒を、次の様にして調製した。

[0033] 水 1650 g にヘプタモリブデン酸アンモニウム $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 390.5 g、メタバナジン酸アンモニウム (NH_4VO_3) 83.1 g およびテルル酸 (H_6TeO_6) 112.0 g を順次加え、60℃に加熱して溶解した後、30℃まで冷却して混合水溶液を得た。次いでこの混合水溶液に、上記のニオブ原料液 560.7 g を添加して混合し、触媒原料調合液を得た。この原料調合液を遠心式噴霧乾燥機にて入口温度が 240℃、出口温度が 145℃で乾燥し、微小球状の乾燥粉体を得た。得られた乾燥粉体を大気雰囲気下 275℃で 2 時間焼成した。この粉体 85 g を直径 1 インチの SUS 製管に充填し、150 Ncc/min の窒素ガス流通下、600℃で 2 時間焼成して触媒を得た。

(プロパンの酸化反応) 得られた触媒を用いて、接触時間を 1.5 (sec · g/cc) とした以外は実施例 1 と同じ条件でプロパンの酸化反応を行った。結果を表 1 に示す。

[0034]

[比較例 2] (ニオブ原料液の調製) 比較例 1 と同様にしてシュウ酸／ニオブのモル比 5.5 のニオブ原料液を得た。

(触媒の調製) 組成式が $\text{Mo}_{0.1}\text{V}_{0.32}\text{Nb}_{0.12}\text{Te}_{0.22}\text{O}_n$ で示される触媒を、上記のニオブ原料液を用い、その使用量を 642.8 g とした以外は実施例 5 と同様にして調製して触媒を得た。

(プロパンの酸化反応) 得られた触媒を用いて、実施例 5 と同じ条件でプロパンの酸化反応を行った。結果を表 1 に示す。

[0035]

[実施例 6] (ニオブ原料液の調製) 水 1000 g に Nb_2O_5 として 14.9 重量% を含有するシュウ酸水素ニオブ 917 g を混合した。仕込みのニオブ濃度は 0.54 (mol-Nb/Kg-液) である。この混合液を 95℃で 1 時間加熱攪拌することによって、溶解液を得た。実施例 1 と同様にしてシュウ

material liquid) Niobium starting material liquid of mole ratio 2.6 of oxalic acid / niobium was acquired to similar to the Working Example 1.

(Manufacturing catalyst) It manufactured catalyst where composition formula is shown with $\text{Mo}_{0.1}\text{V}_{0.32}\text{Nb}_{0.12}\text{Te}_{0.22}\text{O}_n$, the following way.

[0033] Ammonium heptamolybdate $((\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O})$ 390.5g, sequential adding ammonium metavanadate (NH_4VO_3) 83.1g and telluric acid (H_6TeO_6) 112.0g to water 1650g, heating to 60 °C and after melting, cooling to 30 °C it acquired mixed aqueous solution. Next, adding above-mentioned niobium starting material liquid 560.7g to this mixed aqueous solution, it mixed, acquired catalyst starting material combined liquid. This starting material combined liquid was dried inlet temperature 240 °C and outlet temperature being 145 °C with centrifugal type atomizing dryer, dry powder of microsphere was acquired. dry powder which is acquired 2 hours was calcined with the 275 °C under air atmosphere. This powder 85g it was filled in SUS tube of diameter 1 inch, under the nitrogen gas stream of 150N cc/min, 2 hours calcined with 600 °C and acquired the catalyst.

(Oxidation reaction of propane) Other than designating contact time as 1.5 (s · g/cc) making use of catalyst which it acquires, oxidation reaction of propane was done with same condition as Working Example 1. result is shown in Table 1.

[0034]

[Comparative Example 2] (Manufacturing niobium starting material liquid) Niobium starting material liquid of mole ratio 5.5 of oxalic acid / niobium was acquired to similar to the Comparative Example 1.

(Manufacturing catalyst) Besides amount used is designated as 642.8g catalyst where composition formula is shown with $\text{Mo}_{0.1}\text{V}_{0.32}\text{Nb}_{0.12}\text{Te}_{0.22}\text{O}_n$, making use of above-mentioned niobium starting material liquid, manufacturing in same way as Working Example 5 it acquired catalyst.

(Oxidation reaction of propane) Oxidation reaction of propane was done with same condition as Working Example 5 making use of catalyst which it acquires. result is shown in Table 1.

[0035]

[Working Example 6] (Manufacturing niobium starting material liquid) Niobium hydrogen oxalate 917g which contains 14.9 wt% as Nb_2O_5 was mixed to water 1000g. niobium concentration of addition is 0.54 (mol - Nb / Kg - liquid). dissolved liquid was

酸／ニオブのモル比を分析した結果、5.2であった。この溶解液を静置、氷冷後、固体を濾別してニオブ含有液を得た。このニオブ含有液中のニオブ濃度およびシュウ酸／ニオブのモル比は、それぞれ、実施例1と同様にして分析した結果、0.66 (mol-Nb/Kg-液) および2.4であった。このニオブ含有液にさらに、シュウ酸／ニオブのモル比3.0、ニオブ濃度0.46 (mol-Nb/Kg-液) となるようにシュウ酸二水和物 [$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$] と水を加え、加熱、攪拌して溶解させた後、30℃まで冷却した。得られた液を下記の触媒調製のニオブ原料液として用いた。

(触媒の調製) 触媒成分の組成式が $\text{Mo}_{0.1}\text{V}_{0.32}\text{Nb}_{0.12}\text{Te}_{0.22}\text{O}_n$ であって、 SiO_2 含有量30重量%のシリカ担持触媒を、上記のニオブ原料液を用いた他は、実施例2と同様にして調製してシリカ担持触媒を得た。

(プロパンの酸化反応) 得られた触媒を用いて、実施例1と同じ条件でプロパンの酸化反応を行った。結果を表1に示す。

[0036]

[実施例7] (ニオブ原料液の調製) 実施例1と同様にしてシュウ酸／ニオブのモル比2.6のニオブ原料液を得た。

(触媒の調製) 組成式が $\text{Mo}_{0.1}\text{V}_{0.32}\text{Nb}_{0.06}\text{Sb}_{0.16}\text{O}_n$ で示される触媒を、次のようにして調製した。

[0037] 水1850gにメタバナジン酸アンモニウム [NH_4VO_3] 92.5gを加え、加熱して溶解した後、三酸化アンチモン [Sb_2O_3] の粉末57.6gを加え、スラリーを得た。得られたスラリーを95～100℃で10時間加熱還流し、次いでヘプタモリブデン酸アンモニウム [$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$] 435.1gを加え溶解させた。この混合液を約10℃に冷却してから、上記のニオブ原料液312.4gを添加して、触媒原料調合液を得た。この原料調合液を遠心式噴霧乾燥機にて入口温度が240℃、出口温度が145℃で乾燥し、微小球状の乾燥粉体を得た。得られた乾燥粉体を大気雰囲気下325℃で1時間焼成した。この粉体85gを直径1インチのSUS製管に充填し、150Ncc/minの窒素ガス流通下、600℃で2時間焼成して触媒を得た。

acquired this mixed solution by 1 hour heat and stir doing with 95 °C. Result of analyzing mole ratio of oxalic acid / niobium to similar to Working Example 1 was 5.2. This dissolved liquid after standing and ice cooling, filtering solid, it acquired niobium-containing liquid. As for niobium concentration in this niobium-containing liquid and mole ratio of oxalic acid / niobium, as for the result of analyzing respectively, in same way as Working Example 1, it was a 0.66(mol - Nb / Kg - liquid) and a 2.4. In order furthermore, mole ratio 3.0 of oxalic acid / niobium, to become niobium concentration 0.46(mol - Nb / Kg - liquid) in this niobium-containing liquid, heating and agitating including oxalic acid dihydrate ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) and the water, after melting, it cooled to 30 °C. it used liquid which is acquired as niobium starting material liquid of the below-mentioned catalyst preparation.

(Manufacturing catalyst) Composition formula of catalyst component being $\text{Mo}_{0.1}\text{V}_{0.32}\text{Nb}_{0.12}\text{Te}_{0.22}\text{O}_n$, besides above-mentioned niobium starting material liquid is used, manufacturing silica-born catalyst of SiO_2 content 30 weight%, in same way as Working Example 2, it acquired silica-born catalyst.

(Oxidation reaction of propane) Oxidation reaction of propane was done with same condition as Working Example 1 making use of catalyst which it acquires. result is shown in Table 1.

[0036]

[Working Example 7] (Manufacturing niobium starting material liquid) Niobium starting material liquid of mole ratio 2.6 of oxalic acid / niobium was acquired to similar to the Working Example 1.

(Manufacturing catalyst) It manufactured catalyst where composition formula is shown with $\text{Mo}_{0.1}\text{V}_{0.32}\text{Nb}_{0.06}\text{Sb}_{0.16}\text{O}_n$, the following way.

[0037] Heating to water 1850g including ammonium metavanadate (NH_4VO_3) 92.5g, after melting, it acquired slurry including powder 57.6g of antimony trioxide (Sb_2O_3). 10 hours heating and refluxing it did slurry which is acquired with 95 to 100 °C, it melted including ammonium heptamolybdate ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 435.1g next. After cooling this mixed solution in approximately 10 °C, adding the above-mentioned niobium starting material liquid 312.4g, it acquired catalyst starting material combined liquid. This starting material combined liquid was dried inlet temperature 240 °C and outlet temperature being 145 °C with centrifugal type atomizing dryer, dry powder of microsphere was acquired. dry powder which is acquired 1 hour was calcined with the 325 °C under air atmosphere. This powder 85g it

(プロパンの酸化反応) 得られた触媒を用いて、接触時間を 2.0 (sec · g/cc) とした以外は実施例 1 と同じ条件でプロパンの酸化反応を行った。結果を表 1 に示す。

[0038]

【実施例 8】 (ニオブ原料液の調製) 実施例 2 と同様にしてシュウ酸/ニオブのモル比 3.0 のニオブ原料液を得た。

(触媒の調製) 組成式が $\text{Mo}_{0.1}\text{V}_{0.32}\text{Nb}_{0.06}\text{Sb}_{0.16}\text{O}_n$ で示される触媒を、上記のニオブ原料液を用い、その使用量を 31.9.2 g とした他は実施例 7 と同様にして調製して触媒を得た。

(プロパンの酸化反応) 得られた触媒を用いて、実施例 7 と同じ条件でプロパンの酸化反応を行った。結果を表 1 に示す。

[0039]

【比較例 3】 (ニオブ原料液の調製) 実施例 3 と同様にしてシュウ酸/ニオブのモル比 5.5 のニオブ原料液を得た。

(触媒の調製) 組成式が $\text{Mo}_{0.1}\text{V}_{0.32}\text{Nb}_{0.06}\text{Sb}_{0.16}\text{O}_n$ で示される触媒を、上記のニオブ原料液を用い、その使用量を 358.1 g とした他は実施例 7 と同様にして調製して触媒を得た。

(プロパンの酸化反応) 得られた触媒を用いて、実施例 7 と同じ条件でプロパンの酸化反応を行った。結果を表 1 に示す。

[0040]

was filled in SUS tube of diameter 1 inch, under thenitrogen gas stream of 150N cc/min, 2 hours calcined with 600 °C and acquired thecatalyst.

(Oxidation reaction of propane) Other than designating contact time as 2.0(s * g/cc) making use of catalystwhich it acquires, oxidation reaction of propane was done with same conditionas Working Example 1. result is shown in Table 1.

[0038]

[Working Example 8] (Manufacturing niobium starting material liquid) Niobium starting material liquid of mole ratio 3.0 of oxalic acid / niobium was acquired to similar to theWorking Example 2.

(Manufacturing catalyst) Besides amount used is designated as 31.9.2g catalyst where composition formulais shown with $\text{Mo}_{0.1}\text{V}_{0.32}\text{Nb}_{0.06}\text{Sb}_{0.16}\text{O}_n$, making use of above-mentioned niobium starting material liquid,manufacturing, in same way as Working Example 7 it acquired catalyst.

(Oxidation reaction of propane) Oxidation reaction of propane was done with same condition as Working Example 7making use of catalyst which it acquires. result is shown in Table 1.

[0039]

[Comparative Example 3] (Manufacturing niobium starting material liquid) Niobium starting material liquid of mole ratio 5.5 of oxalic acid / niobium was acquired to similar to theWorking Example 3.

(Manufacturing catalyst) Besides amount used is designated as 358.1g catalyst where composition formulais shown with $\text{Mo}_{0.1}\text{V}_{0.32}\text{Nb}_{0.06}\text{Sb}_{0.16}\text{O}_n$, making use of above-mentioned niobium starting material liquid,manufacturing, in same way as Working Example 7 it acquired catalyst.

(Oxidation reaction of propane) Oxidation reaction of propane was done with same condition as Working Example 7making use of catalyst which it acquires. result is shown in Table 1.

[0040]

【表 1】

[Table 1]

	触媒組成	ニオブ化合物	シュウ酸/ニオブのモル比		プロパン転化率 (%)	アクリル酸選択率 (%)	アクリル酸収率 (%)
			仕込み	原料液			
実施例 1	$\text{Mo}_1\text{V}_{0.2}\text{Nb}_{0.1}\text{Te}_{0.2}\text{O}_x / 30 \text{ 重量} \% \text{SiO}_2$	ニオブ酸	5.5	2.6	69.7	61.5	42.9
実施例 2	$\text{Mo}_1\text{V}_{0.2}\text{Nb}_{0.1}\text{Te}_{0.2}\text{O}_x / 30 \text{ 重量} \% \text{SiO}_2$	ニオブ酸	5.5	3.0	73.2	63.3	46.3
比較例 1	$\text{Mo}_1\text{V}_{0.2}\text{Nb}_{0.1}\text{Te}_{0.2}\text{O}_x / 30 \text{ 重量} \% \text{SiO}_2$	ニオブ酸	5.5	5.5	62.3	60.2	37.5
実施例 3	$\text{Mo}_1\text{V}_{0.2}\text{Nb}_{0.1}\text{Te}_{0.2}\text{O}_x / 30 \text{ 重量} \% \text{SiO}_2$	ニオブ酸	3.0	2.8	72.3	62.5	45.2
実施例 4	$\text{Mo}_1\text{V}_{0.2}\text{Nb}_{0.1}\text{Te}_{0.2}\text{O}_x / 30 \text{ 重量} \% \text{SiO}_2$	ニオブ酸	0.5	3.0	73.0	63.1	46.1
実施例 5	$\text{Mo}_1\text{V}_{0.2}\text{Nb}_{0.1}\text{Te}_{0.2}\text{O}_x$	ニオブ酸	5.5	2.8	81.3	61.1	49.7
比較例 2	$\text{Mo}_1\text{V}_{0.2}\text{Nb}_{0.1}\text{Te}_{0.2}\text{O}_x$	ニオブ酸	5.5	5.5	75.2	55.1	41.4
実施例 6	$\text{Mo}_1\text{V}_{0.2}\text{Nb}_{0.1}\text{Te}_{0.2}\text{O}_x / 30 \text{ 重量} \% \text{SiO}_2$	シュウ酸水素ニオブ	5.2	3.0	72.7	62.8	45.7
実施例 7	$\text{Mo}_1\text{V}_{0.2}\text{Nb}_{0.1}\text{Sb}_{0.1}\text{O}_x$	ニオブ酸	5.5	2.6	64.1	48.2	30.9
実施例 8	$\text{Mo}_1\text{V}_{0.2}\text{Nb}_{0.1}\text{Sb}_{0.1}\text{O}_x$	ニオブ酸	5.5	3.0	61.5	47.9	29.5
比較例 3	$\text{Mo}_1\text{V}_{0.2}\text{Nb}_{0.1}\text{Sb}_{0.1}\text{O}_x$	ニオブ酸	5.5	5.5	48.5	38.2	18.5

【0041】

【発明の効果】本発明により、簡便に調製されるニオブの原料液を用いて、不飽和カルボン酸を高い収率で得ることができる。

[0041]

[Effects of the Invention] unsaturated carboxylic acid can be acquired with high yield by this invention, making use of starting material liquid of niobium which is manufactured simply.